

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001048940
PUBLICATION DATE : 20-02-01

APPLICATION DATE : 06-08-99
APPLICATION NUMBER : 11223781

APPLICANT : NIPPON ZEON CO LTD;

INVENTOR : FUKAHORI TAKAHIKO;

INT.CL. : C08F236/06 C08F 4/54 C08F 4/60

TITLE : BUTADIEN-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel butadiene-based polymer excellent in mechanical strengths, low heat generating properties and abrasion resistance and provide a method for producing the butadiene-based polymer.

SOLUTION: This butadiene-based polymer consists of 20-100 wt.% of 1,3-butadiene monomer unit and 80-0 wt.% of other monomer unit capable of copolymerizing with 1,3-butadiene. In the copolymer, the ratio of the weight average molecular weight(Mw) over the number average molecular weight (Mn) (Mw/Mn) is 1.8-5, the Mooney viscosity (ML(1+4) at 100°C) is 30-200 and the content of 1,4-cis bonds in the 1,3-butadiene monomer units is ≥ 98.9 mole %. This production of the butadiene-based polymer is to use a novel catalyst containing a lanthanum series metal.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-48940

(P2001-48940A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 236/06		C 0 8 F 236/06	4 J 0 1 5
4/54		4/54	4 J 0 2 8
4/60		4/60	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-223781

(22)出願日 平成11年8月6日(1999.8.6)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 会田 昭二郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 角替 靖男

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 渋谷 智啓

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブタジエン系重合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 機械的強度、低発熱性及び耐摩耗性に優れた新規なブタジエン系重合体及びそのようなブタジエン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-ブタジエン単量体単位20~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位80~0重量%からなり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.8~5、ムーニー粘度(ML(1+4)100℃)が30~200であり、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が98.9モル%以上であるブタジエン系重合体、及び、ランタン系金属を含有する新規の触媒を使用するブタジエン系重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエン単量体単位20~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位80~0重量%からなり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.8~5、ムーニー粘度(ML₍₁₊₄₎ 100℃)が30~200であり、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が98.9モル%以上であるブタジエン系重合体。

【請求項2】 ランタン系列金属化合物(A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)及び周期律表第I~III族金属を含有する有機金属化合物(C)からなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とする請求項1記載のブタジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物(D)、ルイス酸(E)及び周期律表第I~III族金属を含有する有機金属化合物(C)からなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とする請求項1記載のブタジエン系重合体の製造方法。

【請求項4】 ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物(D)と有機アルミニウムオキシ化合物(F)とからなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とする請求項1記載のブタジエン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なブタジエン系重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、高い1, 4-シス結合含量を有し、適度な分子量分布及び好適なムーニー粘度を有するブタジエン系重合体及びその新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ブタジエン系重合体は、優れた特性を有するゴムとして、様々な分野で広く用いられている。例えば、機械的強度に優れたブタジエン系重合体として、コバルトやニッケルなどを触媒金属として使用して得られる、1, 4-シス結合含量が高いものが提案されている(例えば、特開平6-228670号公報、特開昭57-15415号公報、特開昭59-164313号公報など)。しかし、これらのブタジエン系重合体は、最近の性能バランス向上要求に対して、低発熱性の点で不十分な場合があった。

【0003】一方、低発熱性に優れたブタジエン系重合

体として、ネオジムを触媒金属として使用して得られる、1, 4-シス結合含量が高いものが提案されている(例えば、Rubber & Plastics News, September 23, 1996など)。ここで得られるブタジエン系重合体は、従来のブタジエン系重合体と比較して低発熱性に優れているが、分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表す。)が広く、機械的強度や耐摩耗性の点で不十分な場合があった。

【0004】近年、機械的強度にも低発熱性にも優れたブタジエン系重合体を得るため、ネオジムを触媒金属として用いて、分子量分布の狭いブタジエン系重合体を製造する方法が検討されている。例えば、特開平8-73515号公報には、1, 4-シス結合含量が97.7モル%、Mw/Mnが2.5、Mnが32万(標準ポリスチレン換算)のポリブタジエンが開示されている。また、特公平5-65525号公報には、1, 4-シス結合含量が99.0モル%、Mw/Mnが2.3、ムーニー粘度(ML₍₁₊₄₎ 100℃)が18であるポリブタジエンが開示されている。しかし、さらに高いムーニー粘度のポリブタジエンを得ようとする、1, 4-シス結合含量が低下する問題があった。

【0005】さらに、日本化学会第76春季年会講演予稿集(2H105、横浜(1999))には、サマリウムを触媒金属として使用して得られる、1, 4-シス結合含量が98.8モル%、Mw/Mnが1.82、Mnが40.1万(標準ポリスチレン換算)であるポリブタジエンが開示されている。

【0006】上記のごとく、1, 4-シス結合含量が高く、分子量分布の狭いポリブタジエンが検討されているが、最近の高度な性能バランス向上要求に対応する為に、さらに1, 4-シス結合含量が高く、かつ、適度な分子量分布及び好適なムーニー粘度を有するブタジエン系重合体が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、機械的強度、低発熱性及び耐摩耗性に優れた新規なブタジエン系重合体及びそのようなブタジエン系重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ランタン系列金属を触媒金属とした特定の重合触媒を用いることにより、従来になく高い1, 4-シス結合含量を有し、かつ、適度な分子量分布及び好適なムーニー粘度を有するブタジエン系重合体を製造できることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、1, 3-ブタジエン単量体単位20~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位80~0重量

%からなり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が1.8~5、ムーニー粘度 (ML₍₁₊₄₎ 100℃) が30~200であり、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が98.9モル%以上であるブタジエン系重合体が提供される。

【0010】また、本発明によれば、ランタン系列金属化合物 (A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B) 及び周期律表第I~III族金属を含有する有機金属化合物 (C) からなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法が提供される。

【0011】さらに、本発明によれば、ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物 (D)、ルイス酸 (E) 及び周期律表第I~III族金属を含有する有機金属化合物 (C) からなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法が提供される。

【0012】さらに、本発明によれば、ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物 (D) と有機アルミニウムオキシ化合物 (F) とからなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】ブタジエン系重合体

本発明のブタジエン系重合体は、1, 3-ブタジエン単量体単位20~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位80~0重量%からなり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が1.8~5、ムーニー粘度 (ML₍₁₊₄₎ 100℃) が30~200であり、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が98.9モル%以上である。

【0014】本発明のブタジエン系重合体中の1, 3-ブタジエン単量体単位含量は20重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。この含量が少なすぎると、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が高くても、重合体全体に対する1, 4-シス結合含量が低下する為、本発明の効果が発現しにくくなる。

【0015】1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、炭素数5~8を含有する共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、オレフィン単量体、非共役ジエン単量体、 α , β

-エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体が挙げられる。中でも、炭素数5~8からなる共役ジエン単量体が好ましい。

【0016】炭素数5~8を含有する共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0017】芳香族ビニル単量体としては、特に限定されないが、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-プロモスチレン、2-メチル-4, 6-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。

【0018】オレフィン単量体としては、特に限定されないが、炭素数2~10を含有するモノオレフィン化合物が挙げられる。これは環状構造を有していても良い。具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、シクロペンテン、2-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0019】非共役ジエン単量体としては、炭素数5~10を含有する非共役のジオレフィン化合物が挙げられる。これは環状構造を有していても良い。具体例としては、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、特に限定されないが、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の炭素数1~8を含有するアルキルエステルが挙げられる。具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどが挙げられる。

【0021】その他の単量体単位の上限は80重量%、好ましくは50重量%、より好ましくは10重量%である。

【0022】本発明のブタジエン系重合体における1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量は、98.9モル%以上、好ましくは99.0モル%以上、より好ましくは99.1モル%以上である。ブタジエン系重合体における1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が過度に低いブタジエン系重合体は、機械的強度が低い。

【0023】1, 4-シス結合含量の測定は、¹H-NMR分析と¹³C-NMR分析を併用して行うことができ、その測定値の誤差は、通常、0.2モル%程度である。

【0024】本発明のブタジエン系重合体におけるMw/Mnの下限は、1.8、好ましくは1.9、より好ましくは2であり、上限は5、好ましくは4、より好ましくは3.5である。Mw/Mnの値が過度に小さいブタジエン系重合体は、加工性が悪く、Mw/Mnの値が過度に大きいブタジエン系重合体は機械的強度及び耐摩耗性が低い。

【0025】本発明のブタジエン系重合体のムーニー粘度(ML₍₁₊₄₎ 100℃)の下限は30、好ましくは35、より好ましくは45であり、上限は200、好ましくは180、より好ましくは160である。ブタジエン系重合体のムーニー粘度が過度に低い場合は、機械的強度及び耐摩耗性が低下し、過度に高い場合はその重合体の製造が困難になると共に加工性が低下する。

【0026】ブタジエン系重合体の製造方法

本発明のブタジエン系重合体は、ランタン系金属化合物(A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物(B)及び周期律表第I~II族金属を含有する有機金属化合物(C)からなる触媒の存在下で、1,3-ブタジエン1~100重量%及び1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することにより製造することができる。(以下、ブタジエン系重合体の第1の製造方法という。)

【0027】ランタン系金属化合物(A)

本発明のブタジエン系重合体の第1の製造方法において使用するランタン系金属化合物(A)を構成するランタン系金属は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムから選ばれる。中でもランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム及びガドリニウムが好ましく、入手性や取り扱い性の点から、ネオジウムがより好ましい。

【0028】ランタン系金属化合物(A)は、2価又は3価のランタン系金属の、塩、アルコキシド、フェノキシド又は金属錯体である。ランタン系金属の塩としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化物、カルボン酸塩及び有機リン酸塩が挙げられる。ランタン系金属のハロゲン化物としては、フッ素化物、塩素化物、臭素化物、ヨウ素化物などが挙げられ、中でも、塩素化物がより好ましい。

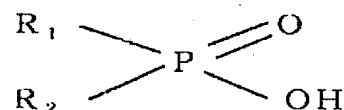
【0029】ランタン系金属のカルボン酸塩を構成するカルボン酸類は、特に限定されないが、通常、炭素数1~12を含有するモノカルボン酸又は多価カルボン酸である。これらは、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。具体例としては、酢酸、オクタン酸、エチルヘキサン酸、ラウリン酸、パーサチック酸などの脂肪族モノカルボン酸、フルオロ酢酸、ブromo酢酸、クロロ酢

酸、ヨード酢酸、ジフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などのハロゲン置換脂肪族モノカルボン酸；フェニル酢酸、フルオロフェニル酢酸、クロロフェニル酢酸、ジフルオロフェニル酢酸、ジクロロフェニル酢酸、トリフルオロフェニル酢酸、トリクロロフェニル酢酸などのアリール置換脂肪族モノカルボン酸；シクロペンタンカルボン酸などの脂環族モノカルボン酸；マレイン酸などの脂肪族多価カルボン酸；安息香酸、ナフテン酸などの芳香族モノカルボン酸；フルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリフルオロ安息香酸、トリクロロ安息香酸などのハロゲン置換芳香族モノカルボン酸などが挙げられる。

【0030】ランタン系金属の有機リン酸塩を形成する有機リン酸類は、特に限定されないが、下記の一般式(I)で表される。

【0031】一般式(I)

【化1】



(I)

【0032】(ここで、R₁及びR₂は、それぞれ、水素原子、水酸基、又は、炭素数1~20を含有する、炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアルキルフェノキシ基を表わす。これらは、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。また、R₁及びR₂は、それぞれ同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【0033】上記一般式(I)で示される化合物の具体例としては、リン酸ジブチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジオクチル、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ジオレイル、リン酸ブチル(2-エチルヘキシル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(フルオロヘキシル)、リン酸ビス(クロロヘキシル)などのリン酸ジアルキルエステル；リン酸ジフェニル、リン酸ビス(p-ニルフェニル)、リン酸ビス(フルオロフェニル)、リン酸ビス(クロロフェニル)などのリン酸ジアリールエステル；2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノブチルなどのモノアルキルホスホン酸モノアルキルエステル；2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ニルフェニルなどのモノアルキルホスホン酸モノアリールエステル；ホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ホスホン酸モノ-1-メチルヘプチルなどのホスホン酸モノアルキルエステル；ホスホン酸モノ-p-ニルフェニルなどのホスホン酸モノアリールエス

テル；ジブチルホスフィン酸、ビス（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸、ビス（1-メチルヘプチル）ホスフィン酸、ジオレイルホスフィン酸、（2-エチルヘキシル）（1-メチルヘプチル）ホスフィン酸、ビス（フルオロヘキシル）ホスフィン酸、ビス（クロロヘキシル）ホスフィン酸、ビス（ヨードヘキシル）ホスフィン酸などのジアルキルホスフィン酸；ジフェニルホスフィン酸、ビス（p-ノニルフェニル）ホスフィン酸、ビス（フルオロフェニル）ホスフィン酸、ビス（クロロフェニル）ホスフィン酸などのジアリールホスフィン酸；2-エチルヘキシルホスフィン酸、オレイルホスフィン酸などのモノアルキルホスフィン酸；フェニルホスフィン酸などのモノアリールホスフィン酸；などが挙げられる。

【0034】ランタン系金属のアルコキシドは、特に限定されないが、例えば、炭素数1～10のアルコール類のアルコキシドである。これらは、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。アルコキシドを形成するアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-ブタノール、n-アミルアルコール、2-ブチルアルコール、3-ヘキセニルアルコールなどの脂肪族アルコール；フルオロエタノール、ブromoエタノール、クロロエタノール、ヨードエタノール、フルオロプロパノール、クロロプロパノール、フルオロブタノール、クロロブタノールなどのハロゲン置換脂肪族アルコール；シクロヘキシルアルコールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコールなどのアリール置換脂肪族アルコール；フルオロベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、ジフルオロフェニルベンジルアルコール、ジクロロベンジルアルコール、トリフルオロベンジルアルコール、トリクロロベンジルアルコールなどのハロゲン化アリール置換脂肪族アルコール；などが挙げられる。

【0035】ランタン系金属のフェノキシドは、特に限定されないが、例えば、炭素数6～20を含有する、モノフェノール類又は多価フェノール類のフェノキシドである。これらは、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。モノフェノール類の具体例としては、フェノール；フルオロフェノール、ブromoフェノール、クロロフェノール、ヨードフェノール、ジフルオロフェノール、ジクロロフェノール、トリフルオロフェノール、トリブromoフェノール、トリクロロフェノールなどのハロゲン置換フェノール；2, 6-tert-ブチルフェノール、2, 6-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのアルキル置換フェノール；などが挙げられる。多価フェノール類の具体例としては、カテコールなどが挙げられる。

【0036】ランタン系金属の有機錯体を形成する化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素数5～12を含有するβ-ジケトン類が挙げられる。これら

は、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。有機錯体を形成するβ-ジケトン類の具体例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、エチルアセチルアセトン、フルオロアセチルアセトン、クロロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヘキサブromoアセチルアセトン、ヘキサクロロアセチルアセトン、フルオロベンゾイルアセトン、ブromoベンゾイルアセトン、クロロベンゾイルアセトン、ペンタフルオロベンゾイルアセトン、ペンタクロロベンゾイルアセトン、フルオロエチルアセチルアセトン、ブromoエチルアセチルアセトン、クロロエチルアセチルアセトンなどが挙げられる。

【0037】ランタン系金属化合物（A）としては、上記の中でも、カルボン酸塩と有機リン酸塩が好ましく、カルボン酸塩がより好ましい。また、ランタン系金属化合物（A）はハロゲン置換基を有するものが好ましく、塩素の置換基を有するものがより好ましい。

【0038】イオン性化合物（B）
本発明のブタジエン系重合体の第1の製造方法において使用するイオン性化合物（B）は、非配位性アニオンとカチオンとからなる。

【0039】非配位性アニオンとしては、特に限定されないが、例えば、有機ホウ素化合物アニオンが挙げられる。有機ホウ素化合物アニオンとしては、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイリル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニルペンタフルオロフェニル）ボレート、[トリス（ペンタフルオロフェニル）フェニル]ボレートなどが挙げられる。

【0040】カチオンとしては、特に限定されないが、例えば、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、フェロセニウムカチオンが挙げられる。カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどが挙げられる。オキソニウムカチオンとしては、メチルオキソニウムカチオン、ジメチルオキソニウムカチオン、トリメチルオキソニウムカチオンなどが挙げられる。アンモニウムカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオンやジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどジアルキルアンモニウムカチオン；

N、N-ジエチルアニリニウムカチオンやN、N-ジメチル-2, 4, 6-トリメチルアニリニウムカチオンなどのN、N-ジアルキルアニリニウムカチオン; などが挙げられる。ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。フェロセニウムカチオンとしては、1, 1'-ジメチルフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0041】イオン性化合物(B)は、上記の非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたイオン性化合物である。中でも好ましいイオン性化合物(B)の具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

【0042】有機金属化合物(C)は、本発明のブタジエン系重合体の第1の製造方法において使用する周期律表第I~II族金属を含有する有機金属化合物(C)は、周期律表第I~II族金属に、少なくともひとつの炭素数1~8を含有する炭化水素基が結合した化合物である。具体的な化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機アルミニウム水素化合物、有機マグネシウムハロゲン化合物、有機アルミニウムハロゲン化合物などが挙げられる。

【0043】有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。有機マグネシウム化合物としては、ジブチルマグネシウムなどが挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。有機アルミニウム水素化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどが挙げられる。有機マグネシウムハロゲン化合物としては、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライドなどが挙げられる。有機アルミニウムハロゲン化合物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。

【0044】上記(A)、(B)及び(C)からなる触媒の組成比(モル比で示す。)は、(B)/(A)の下限が0.01、好ましくは0.1であり、上限が100、好ましくは10である。また、(C)/(A)の下

限は0.1、好ましくは1.0であり、上限は1000、好ましくは1000である。(B)/(A)が小さすぎても大きすぎても重合活性が低下する。(C)/(A)が過度に小さい場合は重合活性が低下し、過度に大きい場合は多量の触媒が重合体中に残留しやすくなる。

【0045】本発明のブタジエン系重合体の第1の製造方法における(A)の使用量(単量体1モルに対する(A)のモル量で示す。)の下限は0.001ミリモル、好ましくは0.01ミリモルであり、上限は100ミリモル、好ましくは10ミリモルである。(A)の使用量が過度に少ない場合は、重合活性が低下し、過度に多い場合は、ムーニー粘度が低下する。

【0046】本発明のブタジエン系重合体は、また、ハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(D)、ルイス酸(E)及び周期律表第I~II族金属を含有する有機金属化合物(C)からなる触媒の存在下で、1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合することによって得ることができる。(以下、ブタジエン系重合体の第2の製造方法という。)

【0047】ハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(D)は、

本発明のブタジエン系重合体の第2の製造方法において使用するハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(D)を構成するランタン系金属は、ランタン系金属化合物(A)で用いられるものと同様である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられ、中でも塩素が好ましい。ハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(D)は、2個もしくは3個のランタン系金属の、ハロゲン化物、ハロゲン置換有機塩、ハロゲン置換アルコシキド、ハロゲン置換フェノキシド及びハロゲン置換有機錯体である。

【0048】ランタン系金属のハロゲン化物としては、フッ素化合物、塩素化合物、臭素化合物及びヨウ素化合物が挙げられ、中でも、フッ素化合物及び塩素化合物が好ましく、塩素化合物がより好ましい。

【0049】ランタン系金属のハロゲン置換有機塩としては、ハロゲン置換カルボン酸塩及びハロゲン置換有機リン酸塩が挙げられる。

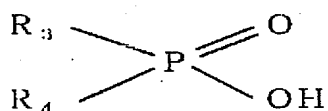
【0050】ランタン系金属のハロゲン置換カルボン酸塩を形成するハロゲン置換カルボン酸類としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1~12の、ハロゲン置換脂肪族カルボン酸又はハロゲン置換芳香族カルボン酸が挙げられる。具体例としては、フルオロ酢酸、ブromo酢酸、クロロ酢酸、ヨード酢酸、ジフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロプロピオン酸、クロロプロピオン酸、フルオロ酪酸、クロロ酪酸などのハロゲン置換脂肪族カルボン酸;

フルオロ安息香酸、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリフルオロ安息香酸、トリブロモ安息香酸、トリクロロ安息香酸などのハロゲン置換芳香族カルボン酸；フルオロフェニル酢酸、ブロモフェニル酢酸、クロロフェニル酢酸、ヨードフェニル酢酸、ジフルオロフェニル酢酸、ジクロロフェニル酢酸、トリフルオロフェニル酢酸、トリクロロフェニル酢酸などのハロゲン化アリール置換脂肪族カルボン酸；などが挙げられる。

【0051】ランタン系列金属のハロゲン置換有機リン酸塩を形成するハロゲン置換有機リン酸類は、特に限定されないが、下記の一般式 (I I) で表される。

【0052】一般式 (I I)

【化2】



(I I)

【0053】(ここで、 R_3 及び R_4 の少なくともひとつは、炭素数1~20を含有する、ハロゲン置換炭化水素基、ハロゲン置換芳香族炭化水素基、ハロゲン置換アルコキシ基、ハロゲン置換フェノキシ基又はハロゲン置換アルキルフェノキシ基を表わす。 R_3 又は R_4 が上記の基でない場合は、水素原子又は水酸基を表わす。また、 R_3 及び R_4 は、それぞれ、同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【0054】上記一般式 (I I) で示される化合物の具体例としては、リン酸ビス(フルオロヘキシル)、リン酸ビス(ブロモヘキシル)、リン酸ビス(クロロヘキシル)、リン酸ビス(ヨードヘキシル)などのリン酸ジ(ハロゲン置換アルキル)エステル；リン酸ビス(フルオロフェニル)、リン酸ビス(ブロモフェニル)、リン酸ビス(クロロフェニル)、リン酸ビス(ヨードフェニル)などのリン酸ビス(ハロゲン置換アリール)エステル；ビス(フルオロヘキシル)ホスフィン酸、ビス(ブロモヘキシル)ホスフィン酸、ビス(クロロヘキシル)ホスフィン酸などのビス(ハロゲン置換アルキル)ホスフィン酸；ビス(フルオロフェニル)ホスフィン酸、ビス(ブロモフェニル)ホスフィン酸、ビス(クロロフェニル)ホスフィン酸などのビス(ハロゲン置換アリール)ホスフィン酸；などが挙げられる。

【0055】ランタン系列金属のハロゲン置換アルコキシドは、特に限定されないが、例えば、炭素数1~10を含有するハロゲン置換アルコール類のアルコキシドである。アルコキシドを形成するハロゲン置換アルコール類の具体例としては、フルオロエタノール、ブロモエタノール、クロロエタノール、ヨードエタノール、フルオロプロパノール、クロロプロパノール、フルオロブタノール、クロロブタノールなどのハロゲン置換脂肪族アルコール；フルオロベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、ジクロロベンジルアルコール、トリフルオロベンジルアルコール、トリクロロベンジルアルコールなどのハロゲン化アリール置換脂肪族アルコール；などが挙げられる。

【0056】ランタン系列金属のハロゲン置換フェノキシドは、特に限定されないが、例えば、炭素数6~20を含有するハロゲン置換フェノール類のフェノキシドである。フェノキシドを形成するハロゲン置換フェノール類の具体例としては、フルオロフェノール、ブロモフェノール、クロロフェノール、ヨードフェノール、ジフルオロフェノール、ジクロロフェノール、トリフルオロフェノール、トリブロモフェノール、トリクロロフェノールなどが挙げられる。

【0057】ランタン系列金属のハロゲン置換有機錯体を形成する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン置換された炭素数5~12を含有するβ-ジケトン類が挙げられる。ハロゲン置換された炭素数5~12を含有するβ-ジケトン類の具体例としては、フルオロアセチルアセトン、ブロモアセチルアセトン、クロロアセチルアセトン、ヨードアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヘキサブロモアセチルアセトン、ヘキサクロロアセチルアセトン、フルオロベンゾイルアセトン、クロロベンゾイルアセトン、ペンタフルオロベンゾイルアセトン、ペンタクロロベンゾイルアセトン、フルオロエチルアセチルアセトン、クロロエチルアセチルアセトンなどが挙げられる。

【0058】ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物(D)としては、上記の中でも、ハロゲン置換カルボン酸塩とハロゲン置換有機リン酸塩が好ましく、ハロゲン置換カルボン酸塩がより好ましい。

【0059】ルイス酸(E)は、本発明のブタジエン系重合体の第2の製造方法において使用するルイス酸(E)としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1~10の炭化水素基が結合した有機ホウ素化合物が挙げられる。これらは、ハロゲン原子などの置換基を有していても良い。有機ホウ素化合物の具体例としては、トリメチルボロン、トリフェニルボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(モノフルオロフェニル)ボロン、トリス(ジフルオロフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0060】本発明のブタジエン系重合体の第2の製造方法において使用する周期律表第I~II族金属を含有する有機金属化合物(C)は、第1の製造方法において使用する有機金属化合物(C)と同様である。

【0061】上記(D)、(E)及び(C)からなる触媒の組成比(モル比で示す。)は、(E)/(D)の下限が0.01、好ましくは0.1であり、上限が100、好ましくは10である。また、(C)/(D)の下

限は1.0、好ましくは1.0であり、上限は10.000、好ましくは1.000である。(E)/(D)が小さすぎても大きすぎても重合活性が低下する。(C)/(D)が過度に小さい場合は重合活性が低下し、過度に大きい場合は多量の触媒が重合体中に残留しやすくなる。

【0062】本発明のブタジエン系重合体の第2の製造方法における(D)の使用量(単量体1モルに対する(D)のモル量で示す。)の下限は0.001ミリモル、好ましくは0.01ミリモルであり、上限が100ミリモル、好ましくは10ミリモルである。(D)の使用量が過度に少ない場合は重合活性が低下し、過度に多い場合はムーニー粘度が低下する。

【0063】本発明のブタジエン系重合体は、ハロゲン原子を含有するランタン系列金属化合物(D)と有機アルミニウムオキシ化合物(F)とからなる触媒の存在下で、1,3-ブタジエン1~100重量%及び1,3-

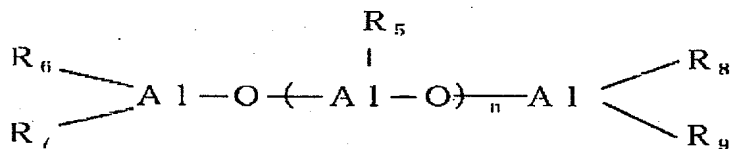
ブタジエンと共重合可能なその他の単量体 99~0 重量 % からなる単量体を重合することによって得ることができる。(以下、ブタジエン系重合体の第 3 の製造方法という。)

【0064】本発明のブタジエン系重合体の第3の製造方法で使用するハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(D)は、ブタジエン系重合体の第2の製造方法で使用するハロゲン原子を含有するランタン系金属化合物(P)と同様である。

【0065】有機アルミニウムオキシ化合物（F）
本発明のブタジエン系重合体の第3の製造方法において使用する有機アルミニウムオキシ化合物（F）は、アルミノキサンとも言われ、下記一般式（III）または一般式（IV）で示される構造を有する化合物である。

【0066】一般式 (III) :

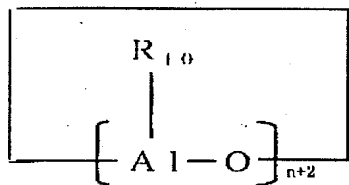
【化3】



(I I I)

【00.67】一般式 (IV) :

【化4】



(I V)

【0068】(ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~10を含有する炭化水素基である。 n は0以上の整数であって、好ましくは5以上、上限は好ましくは100、より好ましくは50である。また、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。)

【0069】一般式(III)及び(IV)における炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基などが挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。一般式(III)及び(IV)におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子又はヨウ素原子が挙げられる。中でも、塩素原子が好ましい。

【0070】有機アルミニウムオキシ化合物(F)の具体例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、クロロアルミノキサンなどを挙げることができる。

【0071】有機アルミニウムオキシ化合物(F)は、有機アルミニウム金属化合物と水とを反応させて合成することができる。有機アルミニウム金属化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。これらの混合物を使用することもできる。

【0072】上記(D)及び(F)からなる触媒の組成比((F)はアルミニウム原子換算で計算し、モル比で示す。)は、(F)/(D)の下限が10、好ましくは50であり、上限が10,000、好ましくは5,000である。(F)/(D)が過度に小さい場合は重合活性が低下し、過度に大きい場合は多量の触媒が残留しやすくなる。

【0073】本発明のブタジエン系重合体の第3の製造方法における(D)の使用量(単量体1モルに対する(D)のモル量で示す。)の下限は0.001ミリモル、好ましくは0.01ミリモルであり、上限は100ミリモル、好ましくは10ミリモルである。(D)の使用量が過度に少ない場合は重合活性が低下し、過度に多い場合はムーニー粘度が低下する。

【0074】本発明のブタジエン系重合体の第1～第3

の製造方法においては、それぞれの触媒の存在下で1, 3-ブタジエン1~100重量%及び1, 3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体99~0重量%からなる単量体を重合する。単量体の組成は、目的とするブタジエン系重合体中の各単量体単位含量が得られるよう、共重合反応性比及び重合停止条件などを考慮して決定すればよい。

【0075】本発明のブタジエン系重合体の第1~第3の製造方法において、触媒の調製方法は、特に限定されず、使用する触媒構成成分が常温において固体状である場合には、触媒を調製する為に溶媒を使用してもよい。ここで使用する溶媒としては、特に限定されないが、炭素数1~10の飽和炭化水素及び炭素数6~12の芳香族炭化水素が挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。飽和炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどが挙げられる。ハロゲン原子で置換された飽和炭化水素としては、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタンなどが挙げられる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。ハロゲン原子で置換された芳香族炭化水素としては、クロロベンゼンなどが挙げられる。中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンが好ましい。

【0076】本発明のブタジエン系重合体の第1~第3の製造方法において使用する触媒は、触媒の重合反応器への付着による汚染を防止する為に、触媒の構成成分を担体に担持して使用してもよい。

【0077】担体としては、カーボンブラック、無機化合物、有機高分子化合物などが挙げられる。無機化合物としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物などが挙げられ、少量の炭酸塩、硫酸塩を含有していてもよい。具体例としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシアなどの無機酸化物及び塩化マグネシウムなどの無機塩化物が好ましく挙げられる。これらの無機化合物は、平均粒子径が5~150 μ m、比表面積が2~800m²/gの多孔性粒子であることが好ましく、通常、100~800℃で熱処理して水分を除去して担体として使用する。

【0078】有機高分子化合物としては、側鎖に芳香族環、置換芳香族環、またはヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、ハロゲン原子などの官能基を有するものが好ましい。有機高分子化合物としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの α -オレフィン単量体単位を有する重合体を化学変性することによって得られる官能基を有する変性 α -オレフィン単独重合体及び変性 α -オレフィン共重合体並びにアクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼンなどの単量体単位を有する重合体及びそれらの化学変性物が挙げられる。具体例としては、スチレン-メ

タクリル酸-ジビニルベンゼンからなるカルボキシ変性架橋スチレン共重合体などが挙げられる。これらの有機高分子化合物は、平均粒子径が5~250 μ mの球状粒子の状態での担体として使用することが好ましい。

【0079】本発明の第1~第3のブタジエン系重合体の製造方法において採用できる重合方法としては、特に限定されないが、塊状重合法、不活性溶媒中での溶液重合法及びスラリー重合法並びに気相撹拌槽及び気相流動床を使用した気相重合法などが挙げられる。これらの方法の中では、分子量分布を狭くできる点で、溶液重合法が好ましい。また、回分式重合法、連続式重合法ともに採用できる。

【0080】溶液重合法で使用する不活性溶媒としては特に限定されないが、炭素数1~10の飽和炭化水素及び炭素数6~12の芳香族炭化水素が挙げられ、これらはハロゲン原子で置換されていてもよい。飽和炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどが挙げられる。ハロゲン原子で置換された飽和炭化水素としては、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタンなどが挙げられる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。ハロゲン原子で置換された芳香族炭化水素としては、クロロベンゼンなどが挙げられる。中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンが好ましい。

【0081】重合温度は、通常、-50~200℃、好ましくは0~150℃、さらに好ましくは30~100℃である。重合時間は1秒~20時間程度、重合圧力は1~30kg/cm²程度である。

【0082】本発明のブタジエン系重合体の第1~第3の製造方法において、重合体の分子量を調節するために、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、1, 4-シスポリブタジエンゴムの製造において従来から使用されるものが同様に使用でき、その具体例として、1, 2-ブタジエンなどのアレン類、シクロオクタジエンなどの環状ジエン類及び水素などが挙げられる。

【0083】重合反応の停止は、通常、所定の転化率に達した時点で、重合系に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類；塩酸などの無機酸；クエン酸、パーサチック酸などの有機酸などが挙げられる。また、これらの重合停止剤は2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0084】重合反応停止後の重合体を回収する方法は、常法に従えばよく、スチームストリッピング法、貧溶媒中で重合体を析出する方法などを用いることができる。

【0085】本発明のブタジエン系重合体は、必要に応

じてプロセス油で油展したり、カーボンブラック、シリカなどの充填剤；加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などを配合して加硫し、機械的強度、耐摩耗性及び低発熱性などの特性が要求される、タイヤ、ホース、ベルト、その他の各種工業用品などのゴム製品に使用される。また、必要に応じて、他の合成ゴム及び天然ゴムとブレンドして使用することもできる。

【0086】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0087】重合体の分析方法

重合体の各ミクロ構造の含量は以下の方法で求めた。

1, 3-ブタジエン重合体では、 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (1, 4-結合: 5.30-5.50 ppm と 1, 2-結合: 4.94-5.03 ppm のシグナル強度比) から重合体中の 1, 4-結合と 1, 2-結合の比を求め、 $^{13}\text{C-PST-NMR}$ 分析 (シス結合: 25.5 ppm と トランス結合: 32.8 ppm のシグナル強度比) からシス結合とトランス結合の比を求め、1, 4-シス結合含有量、1, 4-トランス結合含有量及びビニル結合含有量を決定した。1, 3-ブタジエン-イソプレン (ランダム) 共重合体では、 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (イソプレン単位のメチルプロトン: 1.65-1.72 ppm とイソプレン単位のメチレンプロトンおよびブタジエン単位のメチレンプロトン: 1.95-2.25 ppm のシグナル強度比) から重合体中の 1, 3-ブタジエン単量体単位含量を決定した。分子量分布 (M_w/M_n) はゲル浸透クロマト法 (GPC 分析法) によって決定した。具体的には、カラムとして東ソー社製 GMH を 2 本連結したものを用い、テトラヒドロフランを溶離液として、標準ポリブタジエン試料 (ポリマーラボラトリー社製) を用いて作成した校正曲線に基づいて、重合体の M_w/M_n を決定した。重合体のムーニー粘度 (ML (1+4) 100°C) は、JIS K6300 に準じて測定した。

【0088】(実施例1)

ブタジエン系重合体の第1の製造方法による 1, 3-ブタジエン重合体の製造

Nd_2O_3 (純度 99.5%) を当量のトリクロロ酢酸を含有する 30% 水溶液中に加え、一晚反応させたのち、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で溶媒留去した。その後、得られた固体をエーテルで洗浄し、160°C で減圧下 3 時間乾燥することにより $\text{Nd}(\text{OCOC}\text{Cl}_3)_3$ をほぼ定量的に得た (純度 97.9%; アルゼナIII法)。

【0089】内容積 1000 ml の攪拌機付きオートクレーブに、 $\text{Nd}(\text{OCOC}\text{Cl}_3)_3$ 2.0×10^{-4}

モルとトリフェニルカルボニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$] [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] 2.0×10^{-4} モルを仕込み、窒素雰囲気下で、 n -ヘキサン 200 ml およびトリイソブチルアルミニウム 6.0×10^{-3} mol を添加し、攪拌した。次いで、1, 3-ブタジエン 54.1 g と n -ヘキサン 200 ml からなる溶液を添加して、50°C で 2 時間重合を行った。5 ml の酸性イソプロパノール (イソプロパノール 1000 ml に対して濃塩酸 50 ml を混合した溶液) で重合反応を停止し、次いで重合溶液を酸性イソプロパノール 1500 ml に注ぎ込み、析出した重合体を浮取、乾燥した。さらに、重合体をトルエン 400 ml に溶解し、これを酸性イソプロパノール 1500 ml に注ぎ込み、析出した重合体を浮取し、乾燥した。重合体収率は 83% であった。得られた重合体における各結合単位含量、 M_w/M_n 及びムーニー粘度を表 1 に示す。

【0090】(実施例2)

ブタジエン系重合体の第2の製造方法による 1, 3-ブタジエン重合体の製造

トリフェニルカルボニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$] [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] 2.0×10^{-4} モルをトリ (ペンタフルオロフェニル) ボラン ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) 4.0×10^{-4} モルに変更した以外は、実施例 1 と同様に重合と重合体の取り出しを行った。重合体収率は 55% であった。得られた重合体における各結合単位含量、 M_w/M_n 及びムーニー粘度を表 1 に示す。

【0091】(実施例3)

ブタジエン系重合体の第3の製造方法による 1, 3-ブタジエン系重合体の製造

内容積 1000 ml の攪拌機付きオートクレーブに、 $\text{Nd}(\text{OCOC}\text{Cl}_3)_3$ 2.0×10^{-4} モルを仕込み、窒素雰囲気下で、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物から調製されたアルミノキサン (MMAO) のアルミニウム原子換算濃度 5.7 重量% の n -ヘキサン溶液をアルミニウム原子換算で 0.20 mol 量添加した。さらに、 n -ヘキサン 100 ml を添加し、十分に攪拌した。次いで、1, 3-ブタジエン 54.1 g と n -ヘキサン 200 ml からなる溶液を添加して、50°C で 2 時間重合を行った。重合体の取り出しは実施例 1 と同様に行った。重合体収率はほぼ 100% であった。得られた重合体における各結合単位含量、 M_w/M_n 及びムーニー粘度を表 1 に示す。

【0092】

【表1】

表1

重合体の特性値	実施例			
	1	2	3	4
1,3-ブタジエン単量体単位含量(重量%)	100	100	100	54.4
1,4-シス結合含量(モル%)	99.1	99	99.3	99.2
1,4-トランス結合含量(モル%)	0.4	0.7	0.2	0.4
ビニル結合含量(モル%)	0.5	0.3	0.5	0.4
Mw/Mn	2.28	3.89	3.24	2.57
ムーニー粘度(ML(1+4)100°C)	65	42	120	59

【0093】(実施例4)

ブタジエン系重合体の第3の製造方法による1, 3-ブタジエン-イソプレン(ランダム)共重合体の製造
1, 3-ブタジエン54.1gを1, 3-ブタジエン27gとイソプレン34gとの混合物に変更した以外は、実施例3と同様に行った。重合体収率は67%であった。得られた共重合体の1, 3-ブタジエン単量体単位含量は54.4重量%であった。この共重合体における1, 3-ブタジエン単量体単位中の各結合単位含量、Mw/Mn及びムーニー粘度を表1に示す。

【0094】(実施例5)

ブタジエン系重合体の第3の製造方法による1, 3-ブタジエン重合体の製造
内容積2000mlの攪拌機付きオートクレープに、Nd(OCCl₃)₃ 6.0×10⁻⁴モルを仕込み、1, 3-ブタジエン162.3gとn-ヘキサン900mlと1, 2-ブタジエン4.8gとを添加し、次いで、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物から調製されたアルミノキサン(MMAO)のアルミニウム原子換算濃度5.7重量%のn-ヘキサン溶液をアルミニウム原子換算で0.60mol量添加し、50°Cで2時間重合を行った。酸性イソプロパノール20mlを添加して重合反応を停止し、得られた重合体溶液を酸性イソプロパノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体をろ取、乾燥した。さらに、得られた重合体をトルエン1500mlに溶解し、重合体溶液を酸性イソプロパノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体をろ取、乾燥して1, 3-ブタジエン重合体を得た。重合体収率は97%であった。得られた重合体における各結合単位含量、Mw/Mn及びムーニー粘度を表2に示す。

【0095】加硫ゴムの物性評価

上記の1, 3-ブタジエン重合体100重量部、HAFカーボン50重量部、アロマオイル5重量部、ステアリン酸2重量部、酸化亜鉛3重量部及びフェノール系老化防止剤1重量部をバンバリーミキサーを使用して混練し

た。得られた混練物に、オープンロールを使用して、硫黄1.5重量部及びスルフェンアミド系加硫促進剤1重量部を混合して未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を160°Cで12分間加硫させて加硫ゴム物性評価用試験片を作成した。加硫ゴムの引張試験をJIS K6301に従って行い、引張強さと破断伸びの積(抗張積)を、比較例1の値を100とする指数で表2に示す。指数が大きい程、機械的強度に優れている。加硫ゴムの発熱温度をASTM D623に従い、グッドリッチフレクソメーターを使用して、歪み0.175インチ、荷重25ポンド、試験温度100°C及び試験時間25分の条件で測定した。測定した値をもとに比較例1の値を100とする指数で表3に示す。数値が大きい程、低発熱性に優れている。加硫ゴムのピコ摩耗試験をJIS K6264に従い、行った。結果を、比較例1を100とする指数で表2に示す。数値が大きい程、耐摩耗性に優れている。

【0096】(比較例1)

コバルトを触媒金属とする1, 3-ブタジエン重合体の製造と加硫ゴムの物性評価
内容積2000mlの攪拌機付きオートクレープに、オクテン酸コバルト2.0×10⁻⁵モルを仕込み、1, 3-ブタジエン162.3gとベンゼン900mlと1, 5-シクロオクタジエン0.18gとを添加し、次いで、水8.0×10⁻⁴モルを添加した。さらに、攪拌しながら、ジエチルアルミニウムクロライド2.7×10⁻³モルを含有するベンゼン溶液10mlを添加し、50°Cで2時間重合を行った。メタノール20mlを添加して重合反応を停止し、得られた重合体溶液をメタノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体をろ取、乾燥した。さらに、得られた重合体をトルエン1500mlに溶解し、重合体溶液をメタノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体をろ取、乾燥して重合体を得た。重合体収率は85%であった。得られた重合体における各結合単位含量、Mw/Mn及びムーニー粘度を表2に示す。得られた1, 3-ブタジエン重合体につ

いて実施例5と同様に加硫ゴムの物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0097】(比較例2)

ネオジムを触媒金属とする1, 3-ブタジエン重合体の製造と加硫ゴムの物性評価

内容積2000mlの攪拌機付きオートクレープに、1, 3-ブタジエン162.3gとn-ヘキサン900mlを仕込み、ネオジムのリン酸ビス(2-エチルヘキシル)塩 3.3×10^{-4} モルとトリイソブチルアルミニウム 9.9×10^{-3} モルを添加し、50℃で15分間予備反応を行った。次いで、エチルアルミニウムセスキクロリド 4.62×10^{-4} モルを添加し、65℃で1時間重合を行った。メタノール20mlを添加して

重合反応を停止し、得られた重合体溶液をメタノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体を濾取、乾燥した。さらに、得られた重合体をトルエン1500mlに溶解し、重合体溶液をメタノール5000mlに注ぎ込み、析出した重合体を濾取、乾燥して重合体を得た。重合体収率は92%であった。得られた重合体における各結合単位含量、 M_w/M_n 及びムーニー粘度を表2に示す。得られた1, 3-ブタジエン重合体について実施例5と同様に加硫ゴムの物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

表2			
重合体の特性値及び加硫ゴムの物性評価	実施例	比較例	
	5	1	2
1,4-シス結合含量(モル%)	99	91.5	98.1
1,4-トランス結合含量(モル%)	0.6	2.3	1
ビニル結合含量(モル%)	0.4	0.2	0.9
M_w/M_n	3.41	3.02	2.86
ムーニー粘度(ML(1:4)100℃)	46	45	47
機械的強度(抗張積)	123	100	109
低発熱性	117	100	107
耐摩耗性	105	100	104

【0099】実施例1～5では、1, 3-ブタジエン単量体単位中の1, 4-シス結合含量が高く、適度な分子量分布(M_w/M_n)を有する好適なムーニー粘度領域のブタジエン系重合体を得られている。

【0100】また、実施例5で得られた1, 3-ブタジエン重合体は、比較例1のコバルト触媒によって製造した1, 3-ブタジエン重合体及び比較例2の従来のネオ

ジム触媒によって製造した1, 3-ブタジエン重合体に比較して、機械的強度、低発熱性及び耐摩耗性に優れていることがわかる。

【0101】

【発明の効果】本発明のブタジエン系重合体は機械的強度、低発熱性及び耐摩耗性に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 昌生

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 深堀 隆彦

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 4J015 DA02 DA03 DA04 DA05 DA14
DA37
4J028 AA01A AB00A AC49A BA00A
BA01B BA02B BB00A BB01B
BB02B BC01B BC04B BC05B
BC06B BC12B BC13B BC15B
BC16B BC17B BC19B BC25B
BC27B CA03C CA16C CA25C
CA27C CA28C CA29C CB08C
CB09C EB01 EB02 EB04
EB05 EB12 EB13 EB16 EB18
EB21 EB25 FA01 FA02 FA04
GA06 GA11 GA26
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AB00Q
AB02Q AB03Q AB04Q AB08Q
AB09Q AL03Q AR04Q AR11Q
AR22Q AS01Q AS02P AS03Q
AS04Q AS07Q AS11Q AU21Q
CA01 CA04 CA15 DA04 DA09
FA08